

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-238001
(43) Date of publication of application : 12.09.1995

(51) Int.CI: A01N 25/04
A01N 25/08
A01N 25/10
A01N 59/16
A01N 59/20
B29C 45/00
// B29K505:00

(21) Application number : 06-030545 (71) Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(22) Date of filing : 28.02.1994 (72) Inventor : TOMIOKA TOSHIICHI
TOMITA KATSUMI
OKA HIROAKI
NISHINO ATSUSHI

(54) ANTIMICROBIAL ADDITIVE FOR RESIN AND MOLDING OF ANTIMICROBIAL RESIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To mold an antimicrobial resin by dispersing an antimicrobial material such as a compound of silver, copper or zinc in a liquid dispersion medium to prepare an antimicrobial additive, adding it to a natural resin pellet, kneading and melting the resultant mixture and injection-molding it into a mold.

CONSTITUTION: This antimicrobial additive for resin is prepared by dispersing an antimicrobial material such as an inorganic antimicrobial agent or a heat-resistant organic antimicrobial agent in a liquid dispersion medium such as liquid paraffin or a silicone oil. As the antimicrobial material, a compound of a metal selected from silver, copper and zinc, especially thiosulfatosilver complex supported by silica gel is preferably used. If a natural resin pellet blended with this additive is kneaded, melted and subsequently injection-molded into a mold, an antimicrobial resin mold is obtained. In this molding method, a resin coloring additive composed of a pigment dispersed together with a dispersant in a liquid dispersion medium can be admixed with the natural resin pellet as necessary. This method can produce a resin molding having a practical antimicrobial property by ready operations.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-238001

(43)公開日 平成7年(1995)9月12日

(51)Int.Cl.⁶

A 01 N 25/04
25/08
25/10
59/16

識別記号

102

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全8頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平6-30545

(22)出願日 平成6年(1994)2月28日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 富岡 敏一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 富田 勝己

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 岡 弘章

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 抗菌性樹脂添加剤および抗菌性樹脂の成型方法

(57)【要約】

【目的】 簡単な操作で抗菌性の樹脂成型品を得られる
方法を提供する。

【構成】 抗菌性材料を液体分散媒に分散させた樹脂添
加剤をナチュラル樹脂ペレットに添加し、混練溶融させ
た後、金型に射出成型する抗菌性樹脂の成型方法。

BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌性材料を液体分散媒に分散させた抗菌性樹脂添加剤。

【請求項2】 抗菌性材料を液体分散媒に分散させた抗菌性樹脂添加剤をナチュラル樹脂ペレットに添加し、混練溶融させた後金型に射出成型する抗菌性樹脂の成型方法。

【請求項3】 抗菌性材料が、銀、銅および亜鉛よりなる群から選択される金属の化合物である請求項2記載の抗菌性樹脂の成型方法。

【請求項4】 抗菌性材料が、チオスルファト銀錯塩を担持したシリカゲルである請求項2記載の抗菌性樹脂の成型方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、抗菌性樹脂添加剤および抗菌性樹脂の成型方法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、合成樹脂製品が多用されるにいたり、例えば、台所用品等のように衛生面で注意を払う必要がある分野に用いられる場合に、合成樹脂表面の菌による汚染が問題となってきている。その対策として、合成樹脂中に抗菌性材料を混練し、合成樹脂表面にこの抗菌性材料を溶出させて、樹脂表面の殺菌を行う方法が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記抗菌性材料を樹脂中に混練するためには、ナチュラル樹脂ペレットに抗菌性材料を混練したマスターバッチ樹脂ペレットを造り、それを使用して抗菌性樹脂成型体を射出成型法により成型する。この場合、着色された成型体の場合は、顔料混練時に同時に抗菌剤も混練すれば、マスターバッチ樹脂ペレット製造のコスト的問題は少ないが、無着色成型体の場合は、新たにマスターバッチ樹脂ペレットを製造しなければならずコスト的問題が伴う。さらに、抗菌性材料は、一般に熱により酸化分解しやすいという欠点がある。有機系抗菌剤はもとより無機系抗菌剤でも加熱条件については極力低減する必要がある。その観点から、簡単な操作で抗菌性能を充分発揮できる抗菌性樹脂添加剤および抗菌性樹脂成型方法が要望されている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、抗菌性材料を液体分散媒に分散させた抗菌性樹脂添加剤を提供する。本発明はまた、上記抗菌性樹脂添加剤をナチュラル樹脂ペレットに添加し、混練溶融させた後金型に射出成型する抗菌性樹脂の成型方法を提供する。前記の抗菌性樹脂の成型方法においては、必要に応じて、顔料を液体分散媒に分散助剤と共に分散させた樹脂着色添加剤をナチュラル樹脂ペレットに添加する。

【0005】本発明において、抗菌性材料は、無機系抗

2

菌剤、耐熱性有機系抗菌剤の少なくとも一方を含むものである。無機系抗菌剤は銀、銅および亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種の金属の化合物が適当であり、さらにその化合物は、チオスルファト銀錯塩等のチオスルファト金属錯塩であることが好ましい。また、このチオスルファト錯塩はシリカゲル粒子などの多孔性粒子に担持させ、その表面の少なくとも一部は、反応性有機ケイ素化合物から生成する二酸化ケイ素でコーティングしたものが好ましい。上記抗菌性材料を分散させる液体分散媒は、通常の樹脂の射出成型に用いられているものを利用することができる。流動パラフィンやシリコンオイル等成型体成型後、母樹脂材料中に残留するもの、あるいは末端に反応基を有する反応性シリコン化合物のように樹脂と反応するものなどが用いられる。

【0006】

【作用】樹脂中に抗菌剤を配合混練する場合、従来は少量の樹脂中に抗菌剤をまず混練配合したマスターバッチを製造するが、本発明においては少量の液体分散媒中に抗菌剤を配合した抗菌性液体をその代わりとして用いる。この抗菌性液体は、射出成型されると、抗菌剤と共に樹脂中に分散される。この液体分散媒は、母樹脂に対し相溶性があり、母樹脂の物理的性質に対し影響を与えない材料が選ばれる。もちろん、この液体分散媒は、抗菌剤の抗菌性に対し影響を与えないものが用いられる。液体分散媒は、母樹脂の高分子と反応し、抗菌剤を保持し樹脂の一部として存在するようなものであってもよい。このようにして、安定した抗菌効果を示す抗菌性樹脂成型体が得られる。また、抗菌性材料がチオスルファト錯塩であるときは、樹脂中より溶出しても、環境汚染の原因となりにくい抗菌性樹脂添加剤を提供できる。

【0007】

【実施例】本発明に使用される抗菌性材料としては、金属錯塩、植物抽出物、第4級アンモニウム塩、クロルヘキシジン誘導体などがある。特に、これらから選択される2種以上を併用すると、抗菌スペクトルの広い抗菌性材料を得ることができる。上記植物抽出物としては、例えば、カンゾウエキス、イソチオシアン酸アリル、ケイ皮油等が挙げられ、第4級アンモニウム塩としては、例えば、シリコーン化合物の第4級アンモニウム塩、脂肪族化合物の第4級アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム等が挙げられ、クロルヘキシジン誘導体としては、例えば、グルコン酸クロルヘキシジル等が挙げられる。

【0008】上記金属錯塩を構成する金属としては、銀、銅または亜鉛が好ましく、銀であることがより好ましい。また、上記金属錯塩はチオスルファト金属錯塩であるチオスルファト銀錯塩、チオスルファト銅錯塩、チオスルファト亜鉛錯塩を用いることがより好ましく、なかでもチオスルファト銀錯塩が最も好ましい。従来は、抗菌性材料として金属塩が用いられていたが、特に銀塩の場合、光や紫外線に感光性が高く、これらを用いた抗

菌性材料を合成樹脂に含有させた場合に変色する。これに対して、チオスルファト銀錯塩である場合、光または紫外線に対して安定である。特に、シリカゲルのような多孔性担体に担持させ、その表面に二酸化ケイ素などの被覆層を形成することにより、光または紫外線に対する安定性がより向上する。また、チオスルファト金属錯塩は、揮発性を有しないため、得られる抗菌性材料は環境汚染の原因とならない。チオスルファト金属錯塩は、空気中の酸素によりその極近傍にオゾン層を形成し、このオゾン層はこれに接近した微生物等の表面組織に影響を与え、これによって抗菌効果を発揮する。

【0009】チオスルファト金属錯塩は、水溶性の金属塩とチオ硫酸塩を用いて調製することができる。例えば、金属塩の水溶液に亜硫酸塩および/または亜硫酸水素塩を加えて反応させ、次いでチオ硫酸塩を加えてチオスルファト金属錯塩を生成する方法と、チオ硫酸塩水溶液に金属塩を加えてチオスルファト金属錯塩を生成する方法がある。前者の方法において、亜硫酸塩および/または亜硫酸水素塩は、得られるチオスルファト金属錯塩を安定化させるために使用される。後者の方法においては、特にこのような安定化剤を加えることなくチオスルファト金属錯塩を生成できる。例えば、チオスルファト銀錯塩を調製する際に、銀塩100重量部に対して、チオ硫酸塩を100～1000重量部の割合で使用することが好ましく、亜硫酸塩および/または亜硫酸水素塩を使用する場合には、銀塩100重量部に対して、400～2000重量部をそれぞれ使用することが好ましい。

【0010】上記金属塩が銀塩である場合、上記チオ硫酸塩と銀塩の使用割合は、 $S_2O_3^{2-} / Ag^+$ の重量比率が2～6であることが好ましい。 $S_2O_3^{2-} / Ag^+$ の重量比率が2未満の場合、硫化銀等の茶色あるいは黒色の反応生成物が生じやすい。逆に $S_2O_3^{2-} / Ag^+$ の重量比率が6を超える場合、未反応のチオ硫酸塩が多く存在し、このような未反応のチオ硫酸塩を含有するチオスルファト銀錯塩を担体に担持させた場合、チオ硫酸塩の担持により、チオスルファト銀錯塩の担持が妨げられる恐れがある。従って、 $S_2O_3^{2-} / Ag^+$ の重量比率を上記の範囲とすることにより、効率よくチオスルファト銀錯塩を得ることができ、かつチオスルファト銀錯塩の変色を防止することができる。チオスルファト金属錯塩は加熱により容易に硫化物等に変化しやすいため、チオスルファト金属錯塩の調製から多孔性粒子の担体に担持されるまでの工程では、常温以上60℃以下の温度で行うことが好ましい。これによりチオスルファト金属錯塩の変色を防止することができる。

【0011】上記チオスルファト金属錯塩の調製に用いられる金属塩としては、例えば、酢酸銀、硝酸銀等を使用することができるが、金属錯塩を形成する際の金属錯塩の光反応安定性を向上させ、また製造時および廃棄時

の環境に対する安全性を考慮すると、上記金属塩は酢酸銀であることが好ましい。上記チオスルファト金属錯塩の調製に用いられるチオ硫酸塩としては、例えば、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム等が挙げられ、また上記亜硫酸塩としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、メタ亜硫酸カリウム等が挙げられ、上記亜硫酸水素塩としては、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウム等が挙げられる。

【0012】本発明に使用される多孔性粒子の担体としては、シリカゲル、ゼオライト等が挙げられるが、ゼオセイトよりも比表面積が大きく、透明性を有するシリカゲルが好ましい。上記担体として、シリカゲルを使用することにより、抗菌性材料は、担持された上記抗菌材料を徐放する効果を有するので好ましい。またシリカゲルはその平均粒径が1～10μmであることが好ましい。さらに、日本工業規格JIS Z 0701に規定するB型シリカゲルであることがより好ましい。B型シリカゲルの中でも相対湿度50% (25℃) 以下における吸湿率が20%以下、かつ相対湿度90% (25℃) 以上における吸湿率が50%以上の吸湿特性を有するシリカゲルであることが特に好ましい。上記シリカゲルは、低湿度領域で吸湿水分量が比較的少なく、高湿度領域においては、総担持量の特に多いシリカゲルである。このようなシリカゲルに速やかにチオスルファト金属錯塩を担持させた抗菌性材料は、錯塩の放散を抑制し、かつ熱安定性を有するため、抗菌性能を持続保持することができる。さらに上記シリカゲルは、合成樹脂と同程度の屈折率を有する光透過性を有する。このようなシリカゲルを使用した抗菌性材料を合成樹脂に含有させると、合成樹脂を着色することなく、かつ合成樹脂の特性に影響を与えることがなく、合成樹脂表面に抗菌性を付与することができる。

【0013】本発明では、上記シリカゲル以外に気相法により製造したシリカゲル微粉末を使用することもできる。本発明で用いるのに好ましい抗菌性材料を得るには、上記チオスルファト錯塩の水溶液またはアルコール溶液を上記担体と混合して速やかに乾燥させる。こうしてチオスルファト錯塩が上記担体に担持される。この工程において、上記担体100重量部に対してチオスルファト錯塩は、2～10重量部使用することが好ましい。乾燥後の担体は、必要に応じて粉碎される。

【0014】さらに好ましい抗菌性材料は、上記チオスルファト錯塩を担持した担体表面の少なくとも一部をコーティング材料により被覆したものである。コーティング材料としては、有機ケイ素化合物、またはステアリン酸化合物であることが好ましく、反応性の有機ケイ素化合物であることがより好ましい。反応性の有機ケイ素化合物としては、テトラメトキシンラン、テトラエトキシ

シラン等のシロキサン結合を形成することが可能な官能基を有する化合物が用いられる。上記担体がシリカゲルである場合、コーティング材料として、上記の反応性有機ケイ素化合物を使用すると、反応性有機ケイ素化合物が加水分解され、これとシリカゲルが縮合することによりシロキサン結合が形成されるため、良好にコーティングすることができる。この工程において、チオスルファト銀塩を担持した担体100重量部に対してコーティング材料は、100～200重量部使用することが好ましい。

【0015】このように抗菌性材料表面の少なくとも一部をコーティング材料により被覆することにより、熱安定性がさらに向上する。従って、樹脂中に分散させて樹脂表面に抗菌性を持たせる場合に、樹脂成形時の熱に対して安定性が増加し、また樹脂の経年色変化を抑制することができる。さらに、担体に担持されている抗菌剤の徐放性が高くなるため、長時間にわたり、抗菌効果が持続する。

【0016】【実施例1】まず、チオスルファト銀銀塩を担持した抗菌性材料を作製した。すなわち、 $\text{CH}_3\text{C}\text{OOAg}$ をその溶解度に近い7.7g/1の割合で純水に加え、60°C以下の温度で溶解する。次に、 K_2SO_3 を $\text{CH}_3\text{C}\text{OOAg}$ 1g当たり2.7gの割合で添加し、充分溶解させた後に $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を $\text{CH}_3\text{C}\text{OOAg}$ 1g当たり6.6gの割合で添加溶解させる。こうして得たチオスルファト銀銀塩の水溶液にシオノギ製薬(株)製の平均粒径2.3μmのシリカゲル(商品名:カーブレックスCS-5)を加え、水溶液をシリカゲルに吸着させた後、40°C程度の温度で乾燥する。この工程では、40°C～室温が好ましい。

【0017】次に、ゾルゲル法により、上記のチオスルファト銀銀塩を担持したシリカゲルに外殻被覆層を形成させる。この被覆層は、前記抗菌性材料の抗菌性やウィルス抑制性の薬治効果の持続時間の調整を可能にするものである。すなわち、被覆層の面積や厚さにより、薬治効果の持続性の制御を可能にする。エチルアルコール1mlにテトラエトキシシラン1mlを加えた液に、上記シリカゲルを1g加え、よく混合した後、約0.2mlの純水を滴下することによりテトラエトキシシランを加水分解させ、生成する二酸化ケイ素による外殻被覆層を前記担体表面に形成させる。空気中の湿気を吸収することにより、反応はさらに進む。約60°C未満の温度で加熱すると反応が早く進む。

【0018】このようにして得られた抗菌性材料を、液体分散媒として耐熱性のある流動パラフィン中に分散させる。この場合、抗菌性材料の液体分散媒中への均一分散を図るために、あるいは母樹脂中への均一分散を図るために、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムなどの金属石鹼を分散助剤として添加してある。この分散助剤の量は、母樹脂の0.1wt%相当であ

る。さらに、場合によっては抗菌性材料と共に顔料も同時に液体分散媒中に分散させることもできる。射出成型機のホッパーにポリアプロピレンのナチュラル樹脂ペレットを投入し、射出成型機のホッパーより樹脂ペレットを取り出す部分において、上記で得られた抗菌性樹脂添加剤を、抗菌性材料が母樹脂の1wt%相当となるよう計量しながら添加し、加熱溶融部に導く。スクリュウでの加熱および先端ノズル部にかけて190°Cから210°Cに徐々に温度を上昇させながら加熱し、混練溶融させた後、金型に射出成型する樹脂成型方法によって抗菌性樹脂成型体を得る。

【0019】【実施例2】酢酸銀100重量部、亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムの混合物450重量部、およびチオ硫酸ナトリウム300重量部を塩素を含まない水に加えて溶解させ、充分搅拌しながら混合し銀銀塩水溶液を得た。なお、チオ硫酸ナトリウムの重量は、その水和物 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の重量として示した。本実施例に用いる担体は、「JIS Z 0701包装用シリカゲル乾燥剤」に記載のB型のシリカゲル粉末である。このB型シリカゲル粉末は、低温度では吸湿率が低く、高温度では吸湿率が高く、かつ高温度における総吸湿量の高いシリカゲル粉末であり、その平均粒径は8μm程度である。

【0020】このシリカゲル粉末を180°Cで2時間以上乾燥させた。上記シリカゲル100重量部に対し、銀成分として2重量部になるように前記チオスルファト銀銀塩水溶液を混合し、速やかに溶媒および担体中に吸収された水分を除去した。次いで、これを所定の粒径に粉碎して、銀銀塩を担持したシリカゲルを得た。テトラエトキシシラン100重量部をエチルアルコール100重量部で希釈した溶液に、上記の銀銀塩を担持したシリカゲル100重量部を分散させた後、これに純水を加えてテトラエトキシシランを加水分解させ、生成する二酸化ケイ素により上記シリカゲルの表面の少なくとも一部をコーティングした。次いで、これを乾燥させて抗菌性材料を得た。

【0021】上記実施例においては、抗菌性材料としてチオスルファト銀銀塩を用いたが、植物抽出物、第4級アンモニウム塩、グルコン酸クロルヘキシジンなどの抗菌性材料を用いることもできる。また、複数の抗菌性材料を用いることもできる。さらに、コーティング材料として上記有機ケイ素化合物以外に、ワックス、ステアリン酸化合物などのコーティング材料も適用できる。上記銀銀塩を調製するため、水溶性銀塩として硝酸銀を用いることも可能である。亜硫酸塩として亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等を、亜硫酸水素塩として、亜硫酸水素カリウム、メタ亜硫酸カリウム、亜硫酸水素アンモニウム等を用いることも可能である。亜硫酸塩と亜硫酸水素塩は各々単独あるいは混合物として用いることもでき、その量は上記水溶性銀塩100重量部に対して40

0～2000重量部が適当である。チオ硫酸塩としてはチオ硫酸アンモニウムを用いることも可能であり、その量は100～1000重量部が適当である。B型シリカゲル粉末の平均粒径は1～10μmが適当である。担持させる錯塩の量は、シリカゲル100重量部に対して銀の量で2～10重量部が適当である。反応性有機珪素化合物の量は、シリカゲル100重量部に対して10～200重量部が適当であり、テトラエトキシシランのかわりにテトラメトキシシランを使用することもできる。

【0022】このようにして得られた抗菌性材料を、液体分散媒として耐熱性のある流動パラフィン中に分散させた。また、同様に酸化チタンを主成分とするチタンホワイト顔料を流動パラフィン中に分散させた樹脂着色添加剤も準備した。射出成型機のホッパーにABSのナチュラル樹脂ペレットを投入し、射出成型機のホッパーより樹脂ペレットを取り出す部分において上記で得られた抗菌性樹脂添加剤と樹脂着色添加剤を、抗菌性材料が母樹脂の1wt%相当となるよう、また樹脂着色添加剤については指定色になるようそれぞれ計量しながら添加し、加熱溶融部に導く。スクリュウでの加熱および先端ノズル部にかけて220℃から240℃に徐々に温度を上昇させながら加熱し、混練溶融させた後金型に射出成型する樹脂成型方法によって抗菌性樹脂成型体を得る。

【0023】【実施例3】本実施例に用いる担体粉末は、気相法で製造した微粉末シリカで、その粒径は約0.05μmである。この微粉末シリカ100重量部に対し、実施例2と同様にして調製した銀錯塩水溶液を銀換算で2重量部になるように混合して吸着させ、速やかに担体中に吸収された水分を除去した。次いで、これを所定の粒径に粉碎して、銀錯塩を担持したシリカゲルを得た。テトラエトキシシラン100重量部をエチルアルコールで希釈混合した溶液に、上記シリカゲル100重量部を分散させた後、純水約20重量部を加えてテトラエトキシシランを加水分解させ、生成する二酸化ケイ素により上記シリカゲルの表面の少なくとも一部をコーティングした。次いで、ここに使用した溶媒エチルアルコールの沸点より若干高温で速やかに溶媒および吸湿水分を除去して減圧乾燥させることにより抗菌性材料を得た。得られた抗菌性材料を用いて、実施例1と同様にして、抗菌性樹脂添加剤を作製し、これを用いてポリプロピレン樹脂成型体を得た。

【0024】【実施例4】純水1.5mlにチオ硫酸ナトリウム5水和物1.8gを溶解した液に、酢酸銀200mgを溶解させて銀錯塩溶液を調製する。一方、「JIS Z 0701包装用シリカゲル乾燥剤」に記載の平均粒径約2.6μmのB型のシリカゲルを180℃で2時間以上乾燥させる。このシリカゲル5gを、上記銀錯塩水溶液中に添加し、よく分散させて水溶液をシリカゲルに吸着させた後、約50～60℃で真空乾燥させ、粉碎して銀錯塩を担持したシリカゲルを得た。テトラメト

10

20

30

40

50

・キシンラン100重量部をエチルアルコール100重量部で希釈した溶液に、上記シリカゲル100重量部を分散させた後、純水20重量部を加えてテトラメトキシシランを加水分解させ、生成する二酸化ケイ素により表面の少なくとも一部をコーティングさせ、次いで、乾燥して抗菌性材料を得た。得られた抗菌性材料を用いて、実施例1と同様にして、抗菌性樹脂添加剤を作製し、ポリプロピレン樹脂成型体を得た。

【0025】【実施例5】酢酸銀200mgを約50～60℃の純水30mlに溶解させた後、沪過し溶解残渣を除去した沪液に、1gの亜硫酸ナトリウムおよび1.8gのチオ硫酸ナトリウム5水和物を順次加え溶解させた。この溶液に、「JIS Z 0701包装用シリカゲル乾燥剤」記載の平均粒径約2.6μmのB型のシリカゲルを加えて混合し、次いで乾燥させることにより銀錯塩を担持したシリカゲルを得た。このシリカゲルについて実施例4と同様にして二酸化ケイ素のコーティングを行って抗菌性材料を得た。この抗菌性材料を用いて実施例1と同様にして、抗菌性樹脂添加剤を作製し、ポリプロピレン樹脂成型体を得た。

【0026】【実施例6】チオスルファト銀錯塩の調製において、 $S_2O_3^{2-}/Ag^+$ の重量比率を各種の割合に変化させた他は実施例5と同様にして二酸化ケイ素のコーティングを有する抗菌性材料を得た。これらの抗菌性材料を用いて、実施例1と同様にして抗菌性樹脂添加剤を作製し、ポリプロピレン樹脂成型体を得た。これらの樹脂成型体の変色の度合いを、上記抗菌性材料が分散されていない樹脂成型体を基準として評価した結果を表1に示す。表1より、 $S_2O_3^{2-}/Ag^+$ 比率が2から6の範囲以外では、変色がひどく実使用に耐えない。

【0027】

【表1】

$S_2O_3^{2-}/Ag^+$	樹脂混練後の変色
1	変色有り
2	変色無し
3	変色無し
4	変色無し
5	変色僅か
6	変色僅か
7	変色有り

【0028】実施例6において、チオスルファト銀錯塩を調製するために、亜硫酸ナトリウムの代わりに亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等の他の亜硫酸塩を単独または混合して用いても同じ結果が得られた。

【0029】【実施例7】本実施例に用いたシリカゲル粉末は、日本工業規格 J I S Z 0701「包装用シリカゲル乾燥剤」に規定するB型のシリカゲルで、粒径は1～3μmであり、180℃で2時間以上乾燥させたものを用いた。エチルアルコール、メチルアルコール等の溶媒100～300重量部に日本薬局方グルコン酸クロルヘキシジン液0.02～3重量部を混合した液に上記のシリカゲル100重量部を分散し混合した。次いで、速やかに乾燥させた後、所定の粒径に粉碎することにより抗菌性材料を得た。

【0030】本実施例に示すように、担体表面にコーティングを行わない場合、用いられるシリカゲルは、高湿度雰囲気における吸湿水分量の高いものほど望ましい。これに対して低湿度雰囲気中で吸湿水分量の高いシリカゲルは、合成樹脂中に混合したとき、合成樹脂表面への水分担持が大きく、その乾燥が困難であるばかりでなく、抗菌剤の担持量が少なく、そのため、抗菌性材料を上記比率で混合させた樹脂は、その抗菌効果が少なく、また抗菌性能の寿命も短い。相対湿度50%（温度25℃）における吸湿率が20%以下、相対湿度90%（温度25℃）における吸湿率が50%以上の範囲の吸湿特性を有するシリカゲルが実用的であった。本実施例の方法で製造した抗菌性材料を、実施例1と同様にして、抗菌性樹脂添加剤を作製し、ポリプロピレン樹脂成型体を得た。

【0031】【実施例8】実施例7において日本薬局方グルコン酸クロルヘキシジン液のかわりに日本薬局方塩化ベンザルコニウム液0.05～5重量部を使用したこと以外は実施例7と同様にして抗菌性材料を得、ついで樹脂成型体を得た。

【0032】【実施例9】実施例7において日本薬局方グルコン酸クロルヘキシジン液のかわりに、シリコーン化合物の第4級アンモニウム塩もしくは脂肪族化合物の第4級アンモニウム塩、またはその両者を合計量で、0.1～1.0重量部を使用したこと以外は実施例7と同様にして抗菌性材料を得、ついで樹脂成型体を得た。

【0033】【実施例10】実施例7において日本薬局方グルコン酸クロルヘキシジン液のかわりに日本薬局方カソウエキス0.05～5重量部を使用したこと以外は実施例7と同様にして抗菌性材料を得、ついで樹脂成型体を得た。

【0034】【実施例11】実施例7において日本薬局方グルコン酸クロルヘキシジン液のかわりに日本薬局方ケイ皮油0.2～1.0重量部を使用したこと以外は実施例7と同様にして抗菌性材料を得、ついで樹脂成型体を得た。

【0035】【実施例12】5.0gのイソチオシアノ酸アリルを10gのアルコールと混合し、この混合物にシリカゲル1.0gを混合した。なお、使用したシリカゲルは、飽和吸湿率が約80%であり、平均粒径が約8μmであった。上記の混合物を100℃に調節された乾燥器に入れ、アルコールを蒸発乾固した後、平均粒径1.0μm以下に粉碎した。この抗菌性材料を用い、実施例1と同様にしてポリプロピレン樹脂成型体を得た。

【0036】【実施例13】実施例1で得られた外殻被覆層を有する抗菌性材料と実施例7で得られた抗菌性材料とを重量比1：1の割合で混合し、この混合物を用いて、実施例1と同様の方法により、樹脂成型体を得た。

【0037】【実施例14】エチルアルコール、メチルアルコール等の溶媒100～500重量部に日本薬局方カソウエキス3重量部を混合した液に、実施例1で得られた外殻被覆層を有する抗菌性材料100重量部を分散混合した。次いで、使用した溶媒の沸点より若干高温で乾燥させた後、所定の粒径に粉碎することにより2種の抗菌剤を担持したシリカゲルを得た。このシリカゲルを用いて、実施例1と同様の方法により、樹脂成型体を得た。

【0038】【実施例15】実施例1と同様にしてシリカゲルに銀錯塩を担持させた抗菌性材料で、外殻被覆層を形成しないものを用い、実施例1と同様の方法により、樹脂成型体を得た。

【0039】【比較例1】実施例1において、抗菌性樹脂添加剤から抗菌性材料を除いてポリプロピレン樹脂に混練して樹脂成型体を得た。

【0040】上記各実施例および比較例の樹脂成型体について下記に示すような抗かび試験、抗菌試験を行った。

抗かび試験：日本工業規格のカビ抵抗性試験（J I S Z 2911）の繊維製品用防黴試験によるハローテスト法に準じた。用いたかびは、クラドスボリウム クラドスボリオイデス（*Cladosporium cladosporioides*）、ケトミウム グロボサム（*Chaetomium globosum*）、ペニシリウム シトリナム（*Penicillium citrinum*）およびアスペリギラス ニゲル（*Aspergillus niger*）である。評価は14日後に行った。

抗菌試験：エスクリチア コーライ（*Escherichia coli*）、スタフィロコッカス オウレウス（*Staphylococcus aureus*）、バチルス サブチリス（*Bacillus subtilis*）を用い、対数増殖期の菌液を試験片上に滴下し、36℃の飽和水蒸気圧雰囲気下に1.8時間保存した後の生存菌数を測定するいわゆる滴下法に準じた。

これらの試験の結果を表2に示す。実施例の樹脂成型体は、いずれも実用的な抗菌性能を有することがわかる。

【0041】

【表2】

1.1

1.2

	4種菌混合	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>
実施例1	+	+	+	±
実施例2	+	+	+	±
実施例3	+	+	+	±
実施例4	+	+	+	±
実施例5	+	+	+	±
実施例7	++	++	++	++
実施例8	++	++	++	++
実施例9	++	++	++	++
実施例10	+	++	++	+
実施例11	+	++	+	±
実施例12	+	++	+	-
実施例13	++	++	++	++
実施例14	++	++	++	++
実施例15	++	++	++	++
比較例1	-	-	-	-

++ : ハローが 1.0 mm 以上

+ : ハローが 2 mm 以上

± : ハローが 0 mm

- : 樹脂上に菌かびがはえている。

【0042】【実施例16】シリカゲル粉末の平均粒径を 3 μm とする他は実施例2と同様にして、シリカゲル粉末に銀錯塩を担持し、二酸化ケイ素をコーティングした抗菌性材料を得た。粘度が 2000.0 センチポアズであるジメチルシロキサンを主成分とするシリコンオイル 1.00 重量部に対し、上記抗菌性材料 1.00 重量部をシリコン系界面活性剤とともに加えて攪拌し、液状の樹脂添加剤を得た。

【0043】この樹脂添加剤を樹脂容器に入れ、シリコーンチューブとマイコン制御の輸液コントローラーを用いて、成型機内部のスクリュー近傍まで注入し、樹脂の成*

* 型を行った。樹脂中の抗菌性材料の含有量は、抗菌性樹脂添加剤の注入量を調節することで任意に可能である。この方法で作製した抗菌性材料を 1 wt% 含有するポリブロピレン樹脂成型体、及び前記樹脂添加剤から抗菌性材料を除いた他は同様にして得た比較例2の樹脂成型体について抗菌性試験をした結果を表3に示す。試験に使用した菌種は大腸菌および黄色ブドウ状球菌とし、試験方法は滴下法とし、18 時間保存後の生存菌数を測定した。その結果を表3に示す。

【0044】

【表3】

	大腸菌		黄色ブドウ状球菌	
	実施例16	比較例2	実施例16	比較例2
初期接種菌数 (CFU/g)	8.8×10^4		8.4×10^4	
保存後 (CFU/g)	0	3.3×10^3	0	1.4×10^4

13

【0045】上記の抗菌性材料は、有効成分としてチオスルファト銀錯塩を用いているが、銅錯塩及び亜鉛錯塩を用いても同様の効果を得ることができる。また、担体はシリカゲル粉末以外にゼオライトでも同様の結果を得られる。さらに、シリコンオイル以外にフッ素オイル又は流動パラフィンを分散媒としても同様の結果を得られ

14

る。

【0046】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、簡単な操作で、実用的な抗菌性を有する樹脂成型品を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 01 N 59/20	Z	8823-4F		
B 29 C 45/00				
// B 29 K 505/00				

(72)発明者 西野 敦

大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器
産業株式会社内

BEST AVAILABLE COPY

서설이뉴 검도서

담당자	팀장

검 토 자	성명 이화규	사무소 제일 IPS	전화번호 589-0197
-------------	-----------	---------------	------------------

당소(사) 참조번호	PIA30529/DWC/US	국가(관련조)	
출원국가	US	출원번호	10/618,240
발명의 명칭	METHOD FOR PRODUCING AN INJECTION-MOLDED MATERIAL WITH AN ANTIBACTERIAL FUCNTION (항균 기능을 갖는 사출물 성형 방법)		
검토의견서 발송일	2006. 3. 3	검토기한 (접법기한)	2006. 3. 19 (2005. 3. 26)

■ 거절 차수 : 1st OA 2nd OA 3rd OA Final OA ■

■ 거절 이유 : 1. 기재불비 ■ 2. 신규성 거절 3. 진보성 거절 ■ 4. 기타

■ 특허청 대응여부 : 1. 의견서 및 보정서 제출 2. 포기 ■

대응방법

거절이유 내용	정정사항
<p>1. 진보성</p> <p>USP 2003/0049295(이하 Guggenbichler)는 사출 공정에 앞서 플라스틱 물질의 표면에 콜로이드 은을 코팅하는 것을 포함하는 항균기능의 사출물 제조 방법을 개시하고 있고([0015]), 상기 콜로이드 메탈에 첨가제를 포함하는 것을 개시하고 있으며([0010]). USP 2003/0151030(이하 Gurin)은 나노혼합물이 안료의 피복을 포함하는 것을 교시하고 있고([0100]), 나노혼합물이 냉장고에 적용될 수 있음을 교시하고 있다([0003]).</p>	<p>1. 진보성 거절이유의 검토</p> <p>본 발명은 항균성이 있는 나노실버를 함유하는 사출물을 성형함에 있어서, 플라스틱 원재료의 표면에 나노실버입자와 안료를 코팅하여 사출 성형함으로써 변색이 되는 것을 방지하는 사출성형 방법입니다.</p> <p>Guggenbichler는 플라스틱 전구체(예를 들면, pellet)의 표면에 콜로이드 은을 코팅하는 것을 개시하고 있습니다.</p> <p>본원 발명에서 나노실버를 플라스틱 원재료에 콜로이드 은 상태로 코팅할 수 있다는 점, 본원 발명에서 플라스틱 원재료라고 표기하고 있으나 이는 플라스틱 전구체인 pellet을 포함하는 개념으로 볼 수 있는 점을 고려할 때, 본원 발명은 인용발명과 방법적으로 유사한 점이 있다고 판단됩니다.</p> <p>다만, 10A에서 콜로이드 은이 아니라 나노실버를 플라스틱 원재료에 코팅하는 것이라는 점, 사출성형에서 가열회수를 감소시켜 변색을 방지하려는 목적을 Guggenbichler이 개시하고 있지 않다는 점을 주장하였으나, 받아들여 지지 않았습니다.</p> <p>상기 주장이 받아들여 지지 않은바, 당소에서는 현재 달리</p>

그리고 10A는 그대로 적용되거나, 아니면 이에 대하여는 기술적 특징을 추가하여 CIP 출원 등을 고려해 보아야 할 것으로 보입니다. 다른 기술적 특징을 발견하시면 연락주시기 바랍니다.

2. 기재불비

청구항 3-6항에서 antecedent basis가 없다.

2. 10A에 대한 대응에서 이를 “The refrigerator method”으로 보정한 보정안을 현지대리인에게 송부하였으나, 현지 대리인이 진보성 대응 등을 고려하여 삭제하지 않은 것 같습니다. Refrigerator에 관하여는 명세서에 거의 기재되어 있지 않기 때문에, method로 보정하는 것이 타당하다고 판단됩니다.

사무소 의견	따라서, 거절이유를 면밀히 검토하신 후 귀사의 의견을 주시기 바랍니다. 또한, 명세서 및 청구범위에 있어서 기타 보정할 내용이 있는 경우에 함께 알려주시기 바랍니다.
문의 사항	

BEST AVAILABLE COPY